

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   6 月   9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 6 4 1 8 3  
Application Number:

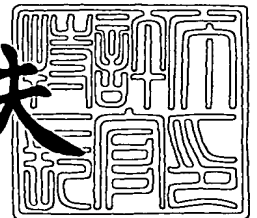
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 1 6 4 1 8 3 ]

出      願      人            メ ッ ク 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   3 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 9 5 3 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 R8260

【提出日】 平成15年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 9/02

H05K 3/06

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東初島町 1 番地 メック株式会社内

【氏名】 河口 睦行

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東初島町 1 番地 メック株式会社内

【氏名】 斉藤 知志

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東初島町 1 番地 メック株式会社内

【氏名】 久田 純

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東初島町 1 番地 メック株式会社内

【氏名】 神田 直美

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東初島町 1 番地 メック株式会社内

【氏名】 中川 登志子

【特許出願人】

【識別番号】 000114488

【氏名又は名称】 メック株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-125631

【出願日】 平成15年 4月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0204698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着層形成液、その液を用いた銅と樹脂の接着層の製造方法およびその積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅と樹脂の接着層形成液であって、

- a 無機酸および有機酸から選ばれる少なくとも 1 種の酸、
- b スズ塩、
- c 銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、金および白金から選ばれる少なくとも 1 種の金属の塩、
- d 反応促進剤、および
- e 拡散系保持溶媒

を含有する水溶液であることを特徴とする銅と樹脂の接着層形成液。

【請求項 2】 銅の表面に、

- a 無機酸および有機酸から選ばれる少なくとも 1 種の酸、
- b スズ塩、
- c 銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、金および白金から選ばれる少なくとも 1 種の金属の塩、
- d 反応促進剤および
- e 拡散系保持溶媒

を含有する水溶液を含む樹脂接着層形成液を接触させ、スズおよび前記 c の金属の合金層を形成させ、

次いで前記銅と、前記スズおよび前記 c の金属とが拡散している層を残して、前記スズおよび前記 c の金属の合金層を除去することにより、銅の表面に、銅、スズおよび前記 c の金属の合金を含む樹脂の接着層を形成することを特徴とする銅と樹脂の接着層の製造方法。

【請求項 3】 銅と樹脂とが一体化された積層体であって、銅の樹脂と接する表面に、銅、スズ、ならびに銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、金および白金から選ばれる少なくとも 1 種の金属からなる合金を含む樹脂の接着層を存在させたことを特徴とする銅

と樹脂の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接着層形成液、その液を用いた銅と樹脂の接着層の製造方法およびその積層体に関する。さらに詳しくは、プリント基板、半導体実装品、液晶デバイス、エレクトロルミネッセンスなどの各種電子部品に使用される接着層形成液、その液を用いた銅と樹脂の接着層の製造方法およびその積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般的な多層配線板は、表面に銅からなる導電層を有する内層基板が、プリプレグを挟んで他の内層基板や銅箔と積層プレスされて製造されている。導電層間は、孔壁が銅めっきされたスルーホールとよばれる貫通孔により、電氣的に接続されている。前記内層基板の銅表面には、プリプレグとの接着性を向上させるために、ブラックオキシサイドやブラウンオキシサイドとよばれる針状の酸化銅が形成されている。この方法では、針状の酸化銅がプリプレグにくい込み、アンカー効果が生じて接着性が向上する。前記酸化銅はプリプレグとの接着性に優れているが、スルーホールめっきの工程において酸性液と接触した場合、溶解して変色し、ハローイングと呼ばれる欠陥を生じやすいという問題がある。

【0003】

そこで、ブラックオキシサイドやブラウンに代わる方法として、下記特許文献1や下記特許文献2に提案されているように、内層基板の銅表面にスズ層を形成する方法が提案されている。また、下記特許文献3には、銅と樹脂との接着性を向上させるため、銅表面にスズめっきしたのち、さらにシランカップリング剤で処理することが提案されている。また、下記特許文献4には、銅と樹脂との接着性を向上させるために、銅表面に銅スズ合金層を形成することが提案されている。また、エッチングにより銅表面を粗化し、アンカー効果を発現させることも提案されている。

【0004】

## 【特許文献1】

EPC公開 0216531 A1号明細書

【0005】

## 【特許文献2】

特開平4-233793号公報

【0006】

## 【特許文献3】

特開平1-109796号公報

【0007】

## 【特許文献4】

特開2000-340948号公報

【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記のごとき銅表面にスズ層や銅スズ合金層を形成する方法では、樹脂の種類がガラス転移温度の高い、いわゆる硬い樹脂の場合、接着性向上効果が不十分な場合があった。また、前記特許文献3に記載の方法では、スズめっきすることにより、銅がメッキ液中に溶出し、配線が細くなる。さらに、シランカップリング剤は使用の際の取扱いが困難であるという問題がある。樹脂との接着性も不十分である。

【0009】

本発明は、前記従来の問題を解決するため、銅と樹脂の接着力をさらに向上できる接着層形成液、その液を用いた銅と樹脂の接着層の製造方法およびその積層体を提供することを目的とする。

【0010】

## 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の銅と樹脂の接着層形成液は、

- a 無機酸および有機酸から選ばれる少なくとも1種の酸、
- b スズ塩、
- c 銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッ

ケル、パラジウム、金および白金から選ばれる少なくとも 1 種の金属の塩、

d 反応促進剤、および

e 拡散系保持溶媒

を含有する水溶液であることを特徴とする。

#### 【0011】

本発明の銅と樹脂の接着層の製造方法は、銅の表面に、

a 無機酸および有機酸から選ばれる少なくとも 1 種の酸、

b スズ塩、

c 銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、金および白金から選ばれる少なくとも 1 種の金属の塩、

d 反応促進剤および

e 拡散系保持溶媒

を含有する水溶液を含む樹脂接着層形成液を接触させ、スズおよび前記 c の金属の合金層を形成させ、

次いで前記銅と、前記スズおよび前記 c の金属とが拡散している層を残して、前記スズおよび前記 c の金属の合金層を除去することにより、銅の表面に、銅、スズおよび前記 c 金属の合金を含む樹脂の接着層を形成することを特徴とする。

#### 【0012】

本発明の銅と樹脂の積層体は、銅と樹脂とが一体化された積層体であって、銅の樹脂と接する表面に、銅、スズ、ならびに銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、金および白金から選ばれる少なくとも 1 種の金属からなる合金を含む樹脂の接着層を存在させたことを特徴とする。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、銅の表面に、銅、スズ、ならびに銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、金および白金から選ばれる少なくとも 1 種の金属（以下「第 3 の金属」ともいう。）の合金からなる樹脂接着層を形成する。この樹脂接着層により、銅と樹脂の接着性を改良する

。

## 【0014】

本発明の銅と樹脂の接着層形成液について説明する。まず、酸はスズ塩の種類に応じてpHを調整して接着性に優れた表面を形成するために配合される。本発明で利用できる酸は、塩酸、硫酸、硝酸、ホウフッ化水素酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などのカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などのアルカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸などの芳香族スルホン酸を含む水溶性の有機酸を挙げることができる。このうち、硫酸が樹脂接着層形成速度やスズ化合物の溶解性などの点から好ましい。酸の好ましい濃度は1～50%（質量%、以下同様）であり、さらに好ましくは5～40%、特に好ましくは10～30%の範囲である。50%を超えると樹脂に対する接着性が低下する傾向となる。また、1%未満では樹脂接着層が形成されない。

## 【0015】

本発明において、スズ塩としては、可溶性のものである限り特に制限なく使用しうが、その溶解性から前記酸との塩類が好ましい。例えば、硫酸第一スズ、硫酸第二スズ、ホウフッ化第一スズ、フッ化第一スズ、フッ化第二スズ、硝酸第一スズ、硝酸第二スズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、塩化第一スズ、塩化第二スズ、ギ酸第一スズ、ギ酸第二スズ、酢酸第一スズ、酢酸第二スズなどの第一スズ塩や第二スズ塩を使用できる。このなかでも樹脂接着層形成速度が速いという点からは第一スズ塩を用いるのが好ましく、溶解させた液中での安定性が高いという点からは第二スズ塩を用いるのが好ましい。スズ塩の好ましい濃度は、スズの濃度として0.05～10%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.1～5%であり、特に好ましくは0.5～3%の範囲である。10%を超えると樹脂に対する接着性が低下する傾向となり、0.05%未満では樹脂接着層が形成しにくくなる。

## 【0016】

第3の金属としては、銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、金および白金から選ばれる少なくとも1



種の金属が使用される。これらは、樹脂との接着性を著しく向上させる銅およびスズとの合金を形成し、かつ取扱いの容易な金属である。

#### 【0017】

第3の金属の塩としては可溶性のものである限り特に制限なく使用でき、金属の原子価に特に制限はない。例えば  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ などの酸化物、 $\text{AgCl}$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{AuCl}$ などのハロゲン物、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ などの無機酸との塩、 $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ,  $(\text{HCOO})_2\text{Zn}$ などの有機酸との塩などである。前記金属塩の好ましい濃度は、金属の濃度として0.1~20%であり、さらに好ましくは0.5~10%、特に好ましくは1~5%である。20%を超えるか、または0.1%未満では、樹脂に対する接着性が低下する傾向となる。

#### 【0018】

本明細書にいう反応促進剤とは、下地の銅に配位してキレートを形成し、銅表面に樹脂接着層の形成速度を高めるものをいう。例えば、チオ尿素、1,3-ジメチルチオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素、チオグリコール酸などのチオ尿素誘導体などである。反応促進剤の好ましい濃度は、1~50%の範囲、好ましくは5~40%、特に好ましくは10~30%の範囲である。反応促進剤の濃度が50%を超えると樹脂に対する接着性が低下する傾向となる。また、1%未満では樹脂接着層の形成速度が遅い傾向となる。

#### 【0019】

本明細書にいう拡散系保持溶媒とは、樹脂接着層形成に必要な反応成分濃度を、銅表面近傍に保持しやすくする溶媒をいう。拡散系保持溶媒の例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、セロソルブ、カルビトール、ブチルカルビトールなどのグリコールエステル類である。拡散系保持溶媒の好ましい濃度は、1~80%の範囲であり、より好ましくは5~60%、特に好ましくは10~50%である。80%を超えると樹脂に対する接着性が低下する傾向となる。また1%未満では樹脂接着層が形成しにくい傾向となる。

## 【0020】

本発明の樹脂接着層形成液には、その他の成分として $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuCl}_2$ などの銅塩を添加してもよい。

## 【0021】

また、均一な樹脂接着層を形成するための界面活性剤など、必要に応じて種々の添加剤を添加してもよい。

## 【0022】

本発明の接着層形成液は、前記の各成分を水に溶解させることにより容易に調製することができる。前記水としては、イオン交換水、純水、超純水などのイオン性物質や不純物を除去した水が好ましい。

## 【0023】

前記接着層形成液を用いて樹脂接着層を形成するには、まず、銅の表面に、前記樹脂接着層形成液を接触させる。銅としては、樹脂と接着させる銅である限り特に制限はない。例えば、電子基板、リードフレームなどの電子部品、装飾品、建材などに使用される、箔（電解銅箔、圧延銅箔）、めっき膜（無電解銅めっき膜、電解銅めっき膜）、線、棒、管、板など、種々の用途の銅の表面を挙げることができる。前記銅は、黄銅、青銅、白銅、ヒ素銅、ケイ素銅、チタン銅、クロム銅など、その目的に応じて他の元素を含有したものであってもよい。前記銅表面の形状は、平滑であってもよく、エッチングなどにより粗化された表面であってもよい。例えば樹脂と積層した際のアンカー効果を得るためには粗化された表面であるのが好ましい。また、近年の高周波の電気信号が流れる銅配線の場合は、中心線平均粗さ $R_a$ が $0.1\mu\text{m}$ 以下の平滑面であることが好ましい。特に微細な銅配線の場合は、本発明においては表面粗化によるアンカー効果にたよらず、平滑な表面であっても十分な接着性がえられるので、粗化のためのエッチングによる断線などのおそれがない。

## 【0024】

銅の表面に、前記接着層形成液を接触させる際の条件に特に限定はないが、たとえば浸漬法などにより、好ましくは $10\sim 70^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $20\sim 40^\circ\text{C}$ で5秒～5分間接触させればよい。これにより、銅の表面にスズおよび第3

の金属の合金層を形成すると、拡散により銅とスズおよび第3の金属との界面に、銅、スズおよび第3の金属の合金層（接着層）が形成される。前記拡散を促進させるために、熱処理などを行なってもよい。

#### 【0025】

次に、前記銅、スズおよび第3の金属の合金層（接着層）を残して、その上層にあるスズおよび第3金属の合金層のみを除去すると、銅表面に接着層が形成される。前記スズおよび第3の金属の合金層のみを除去する方法としては、エッチング液によりスズおよび第3の金属の合金層のみを選択的にエッチングする方法があげられる。前記選択的エッチング液としては、例えばメック社製の商品名“メックリムーバーS-651A”等を使用することができる。別な例としては、硝酸などの無機酸を含む水溶液も使用できる。

#### 【0026】

また、前記接着層形成液の組成やそれを接触させる条件や、銅の表面状態を選択することにより、銅の表面に直接、銅、スズおよび第3の金属からなる接着層を形成してもよい。

#### 【0027】

以上のように銅表面に形成された対樹脂接着層は、通常、厚さが1  $\mu$ m以下であり、銅と樹脂との接着性を著しく向上させる。

#### 【0028】

本発明において、銅と接着する樹脂は、AS樹脂、ABS樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリプロピレン、液晶ポリマー等の熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル等の熱硬化性樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂はガラス繊維、アラミド繊維、その他の繊維などで強化されていてもよい。

#### 【0029】

本発明の積層体が電子基板の場合には、導電層である銅と、層間絶縁樹脂（プリプレグ、無電解めっき用接着剤、フィルム状樹脂、液状樹脂、感光性樹脂、熱

硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、)、ソルダーレジスト、導電性樹脂、導電性ペースト、導電性接着剤、穴埋め用樹脂、フレキシブルカバーレイフィルム等との接着性に優れているため、信頼性の高い電子基板である。

#### 【0030】

とくに微細な銅配線とビアホールを形成するビルドアップ基板として有用である。前記ビルドアップ基板には一括ラミネーション方式のビルドアップ基板と、シーケンシャルビルドアップ方式のビルドアップ基板がある。

#### 【0031】

また、いわゆるメタルコア基板とよばれる心材に銅板を用いた基板において、銅板の表面が前記対樹脂接着層となっている場合には、銅板とそれに積層され、絶縁樹脂との接着性に優れたメタルコア基板である。

#### 【0032】

##### 【実施例】

以下実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【0033】

(実施例 1～10)

##### (1) 層間剥離試験

両面に厚さ  $18\mu\text{m}$  の銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板 (FR-4 グレード) の両面の銅箔を、5% の塩酸を 10 秒間室温でスプレーして洗浄したのち、水洗、乾燥させた。

#### 【0034】

次に表 1 及び 2 に示される成分を混合した接着層形成液に  $30^{\circ}\text{C}$ 、30 秒の条件で浸漬したのち水洗、乾燥させた。

#### 【0035】

次にメック社製商品名 “メックリムーバー S-651A” (硝酸を主成分とする水溶液) に 30 秒間室温で浸漬したのち、水洗し、乾燥させ、銅箔表面に樹脂接着層 (合金層) を形成した。

#### 【0036】

次に、得られた積層板の銅箔と樹脂との接着性を評価するため、前記積層板の

両面に銅箔付きビルドアップ配線板用樹脂（味の素社製のABF-SHC銅箔付き樹脂）を重ね加熱しながらプレスした後、周辺部を切り取って縦10cm、横10cmの積層体を作製した。次に両面にある銅箔付き樹脂の銅箔をエッチングして除去したのち、プレッシャークッカーにて121℃、100%RH、2気圧、8時間の負荷を与えた後、JIS C 6481に準じて290℃の溶融はんだ浴中に1分間浸漬し、銅箔と樹脂の剥離（樹脂のふくれ）を調べた。結果を表1及び2に示す。

（2）引き剥がし強さ試験

厚さ35μmの電解銅箔の表面を、前記層間剥離試験の試料と同様に処理し、表面に樹脂接着層を形成した。

【0037】

次に、得られた銅箔の片面に銅箔付きビルドアップ配線板用樹脂（味の素（株）製のABF-SHC銅箔付き樹脂）を重ね加熱しながらプレスした。得られた積層体の電解銅箔の引き剥がし強さを、JIS C 6481に準拠して調べた。結果を表1及び2に示す。

【0038】

【表 1】

実施例	対樹脂接着層形成液組成 (質量%)	層間剥離試験	引き剥がし強さ 試験(kgf/cm)	樹脂接着層の 厚さ( $\mu$ m)
1	酢酸 20 酢酸第一スズ 2 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 酢酸銀 3 ( $\text{Ag}^+$ として) チオ尿素 15 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 残	剥離 なし	1.15	0.009
2	酢酸 17 酢酸第一スズ 2 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) ヨウ化ビスマス 1.5 ( $\text{Bi}^{3+}$ として) チオ尿素 21 セロソルブ 32 イオン交換水 残	剥離 なし	1.08	0.015
3	酢酸 20 酢酸第一スズ 1.2 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 硝酸アルミニウム 1.5 ( $\text{Al}^{3+}$ として) チオ尿素 26.5 エチレングリコール 20 イオン交換水 残	剥離 なし	1.09	0.008
4	硫酸 15 硫酸第一スズ 1.5 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 硫酸ニッケル 3.5 ( $\text{Ni}^{2+}$ として) チオ尿素 21 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 残	剥離 なし	1.00	0.007
5	酢酸 50 酢酸第一スズ 3 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 硝酸銀 0.1 ( $\text{Ag}^+$ として) チオ尿素 10 ジエチレングリコール 5 イオン交換水 残	剥離 なし	1.05	0.087

【0039】

【表 2】

実施例	対樹脂接着層形成液組成 (質量%)	層間剥離試験	引き剥がし強さ 試験(kgf/cm)	樹脂接着層の 厚さ( $\mu\text{m}$ )
5	酢酸 50 酢酸第一スズ 3 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 硝酸銀 0.1 ( $\text{Ag}^+$ として) チオ尿素 10 ジエチレングリコール 5 イオン交換水 残	剥離 なし	1.05	0.087
6	メタンスルホン酸 1 メタンスルホン酸第一スズ 0.05 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) ギ酸亜鉛 20 ( $\text{Zn}^{2+}$ として) 1,3-ジメチルチオ尿素 50 プロピレングリコール 1 イオン交換水 残	剥離 なし	0.98	0.003
7	塩酸 10 硫酸第一スズ 1 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 硫酸コバルト 1.5 ( $\text{Co}^{2+}$ として) 1,3-ジエチル-2-チオ尿素 1 エチレングリコール 80 イオン交換水 残	剥離 なし	1.01	0.120
8	硫酸 20 硫酸第一スズ 1.8 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 硫酸ニッケル 3.2 ( $\text{Ni}^{2+}$ として) チオグリコール酸 21 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 残	剥離 なし	1.11	0.01
9	硫酸 22 塩化第二スズ 3 ( $\text{Sn}^{4+}$ として) 塩化ニッケル 3 ( $\text{Ni}^{2+}$ として) チオ尿素 20 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 22	剥離 なし	1.10	0.004
10	酢酸 30 酢酸第二スズ 3 ( $\text{Sn}^{4+}$ として) スルファミン酸ニッケル 3 ( $\text{Ni}^{2+}$ として) チオ尿素 15 ブチルカルビトール 30 イオン交換水 19	剥離 なし	0.98	0.003

## 【0040】

(実施例 11)

両面に厚さ  $18\mu\text{m}$  の銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板 (FR-4 グレード) の両面の銅箔を、5% の塩酸を 10 秒間室温でスプレーして洗浄したのち、水洗、乾燥させた。次に表 3 に示される成分を混合した接着層形成液に  $30^\circ\text{C}$ 、30 秒の条件で浸漬したのち、水洗、乾燥させ、銅箔表面に直接樹脂接着層を形成した。

## 【0041】

次に実施例 1 と同様に、ビルドアップ配線板用樹脂を積層して積層体を作成し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0042】

(実施例 12)

銅箔付きビルドアップ配線板用樹脂の代わりに、ガラス布エポキシ樹脂含浸プリプレグ 2 枚を用いた他は、実施例 1 と同様に積層体を作成し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0043】

(実施例 13)

銅箔付きビルドアップ配線板用樹脂の代わりに、ガラス布ビスマレイミド・トリアジン樹脂含浸プリプレグ 2 枚を用いた他は、実施例 1 と同様に積層体を作成し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0044】

(実施例 14)

銅箔付きビルドアップ配線板用樹脂の代わりに、ガラス布ポリフェニレンエーテル含浸プリプレグ 2 枚を用いた他は、実施例 1 と同様に積層体を作成し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0045】

(比較例 1)

両面に厚さ  $18\ \mu\text{m}$  の銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板 (FR-4 グレード) の両面の銅箔を、5% の塩酸を 10 秒間室温でスプレーして洗浄したのち、水洗、乾燥させた。次に表 2 に示される成分を混合したスズ層形成液に  $30^\circ\text{C}$ 、30 秒の条件で浸漬したのち、水洗、乾燥させ、銅箔表面にスズ層を形成した。

【0046】

次に実施例 1 と同様に、ビルドアップ配線板用樹脂を積層して積層体を作成し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0047】

(比較例 2)



比較例 1 と同様に銅箔表面にスズ層を形成した。次にメック社製商品名“メックリムーバー S-651A”に 30 秒間室温で浸漬したのち、水洗し、乾燥させ、銅箔表面に銅スズ合金層を形成した。

## 【0048】

次に実施例 1 と同様に、ビルドアップ配線板用樹脂を積層して積層体を作成し、評価した。結果を表 3 に示す。

## 【0049】

【表 3】

実施例	対樹脂接着層形成液組成 (質量%)	層間剥離試験	引き剥がし強さ 試験(kgf/cm)	樹脂接着層の厚さ( $\mu\text{m}$ )
11	酢酸 20 酢酸第一スズ 2 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 酢酸銀 2 ( $\text{Ag}^+$ として) 硫酸銅 1 ( $\text{Cu}^{2+}$ として) チオ尿素 15 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 残	剥離なし	1.01	0.095
12	酢酸 20 酢酸第一スズ 2 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 酢酸銀 3 ( $\text{Ag}^+$ として) チオ尿素 15 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 残	剥離なし	0.95	0.009
13	酢酸 20 酢酸第一スズ 2 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 酢酸銀 3 ( $\text{Ag}^+$ として) チオ尿素 15 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 残	剥離なし	0.85	0.009
14	酢酸 20 酢酸第一スズ 2 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) 酢酸銀 3 ( $\text{Ag}^+$ として) チオ尿素 15 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 残	剥離なし	0.80	0.009
比較例 1	酢酸 20 酢酸第一スズ 2 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) チオ尿素 15 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 残	剥離が生じた	0.20	(スズ層の厚さ) 0.20
比較例 2	酢酸 20 酢酸第一スズ 2 ( $\text{Sn}^{2+}$ として) チオ尿素 15 ジエチレングリコール 30 イオン交換水 残	剥離が生じた	0.35	(銅スズ合金層の厚さ) 0.05

## 【0050】

表 1～3 から明らかなとおり、本実施例の樹脂接着層は、銅箔と樹脂の引き剥

がし強力（接着力）が高いことが確認できた。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

以上説明したとおり本発明は、銅表面に銅とスズと第 3 の金属の合金からなる樹脂接着層を形成する。これにより、銅と樹脂の接着力をさらに向上できる接着層形成液、その液を用いた銅と樹脂の積層体の製造方法およびその接着層を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】銅と樹脂の接着力を向上できる接着層形成液、その液を用いた銅と樹脂の接着層の製造方法およびその積層体を提供する。

【解決手段】銅の表面に、(a)無機酸および有機酸から選ばれる少なくとも1種の酸、(b)スズ塩、(c)銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、金および白金から選ばれる少なくとも1種の金属の塩、(d)反応促進剤および(e)拡散系保持溶媒を含有する水溶液を含む樹脂接着層形成液を接触させ、スズおよび前記(c)の金属の合金層を形成させ、次いで前記銅と、前記スズおよび前記(c)の金属とが拡散している層を残して、前記スズおよび前記(c)の金属の合金層を除去することにより、銅の表面に、銅、スズおよび前記(c)金属の合金を含む樹脂の接着層を形成する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 6 4 1 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 1 4 4 8 8 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市東初島町 1 番地
氏 名	メック株式会社